

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГП и НХ;
К. И. Трусков, ассист.; Е. М. Осипенко, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Известно, что максимально возможная глубина гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков (ТНО) лимитируется сохранением стабильности обрабатываемой нефтяной дисперсной системы, а точнее, седиментационной устойчивостью асфальтенов, составляющих основу сложных структурных единиц дисперсной фазы [1]. Теряя в ходе гидроконверсии боковые заместители, полиароматические ядра нативных асфальтенов все хуже совмещаются со стабилизирующими их мальтенами, объединяются в пачки и наконец выпадают в осадок, закупоривая поры катализаторов и блокируя доступ к их активным центрам. Поэтому достигаемая конверсия нефтяных остатков в реакторах со стационарным или псевдооживленным (эбуляционным) слоем гетерогенного катализатора, как правило, не превышает 70–75%. Для решения проблемы диффузии высокомолекулярных компонентов сырья в порах катализатора разрабатывают процессы гидрокрекинга на ультрадисперсных и наноразмерных катализаторах в т.н. slurry- или blacking-реакторах [2].

В рамках представляемой работы было найдено соединение из числа N-тетраалкилзамещенных производных тетратиомолибдата аммония, растворимое в ароматических углеводородах и ступенчато разлагающееся в интервале температур 190–340°C (рис. 1) с образованием сульфидов молибдена – известных катализаторов гидрирования. Поэтому представляло интерес изучить возможность использования этого соединения в качестве прекурсора ультрадисперсного катализатора гидроконверсии ТНО.

В качестве ТНО был выбран асфальт пропановой деасфальтизации гудрона ОАО «Нафтан». Навеску асфальта растворяли в метилнафталиновом концентрате, выделенном из термостабилизированной тяжелой пиролизной смолы завода «Полимир». К полученному 11,5%-ному раствору добавляли 0,1 мас. % прекурсора катализатора в расчете на молибден. Реакционную смесь помещали в автоклав с мешалкой, заполняя 40% его объема, оставшийся свободный объем заполняли водородом под давлением 50 бар. Температуру поднимали ступенчато с изотермической выдержкой при 200, 260, 320 и 380 °C. Диаграмма процесса приведена на рисунке 2.

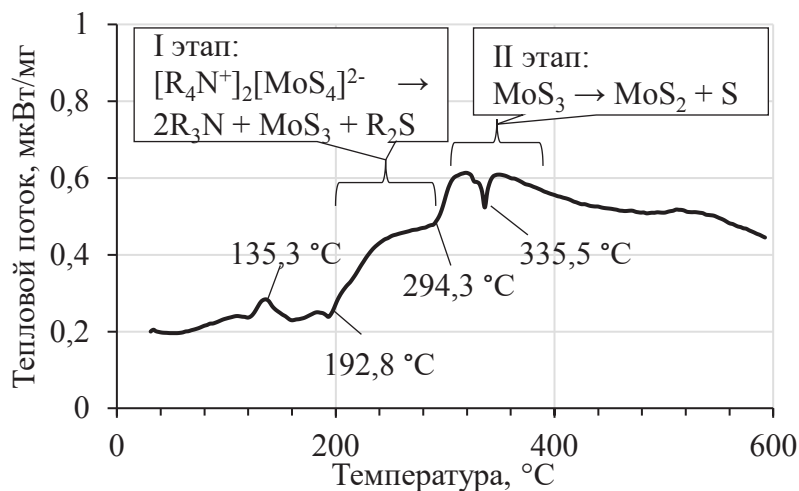


Рисунок 1 – Термограмма прекурсора катализатора гидроконверсии ТНО, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH DSC 404F3, скорость нагрева 5°C/мин, атмосфера азота)

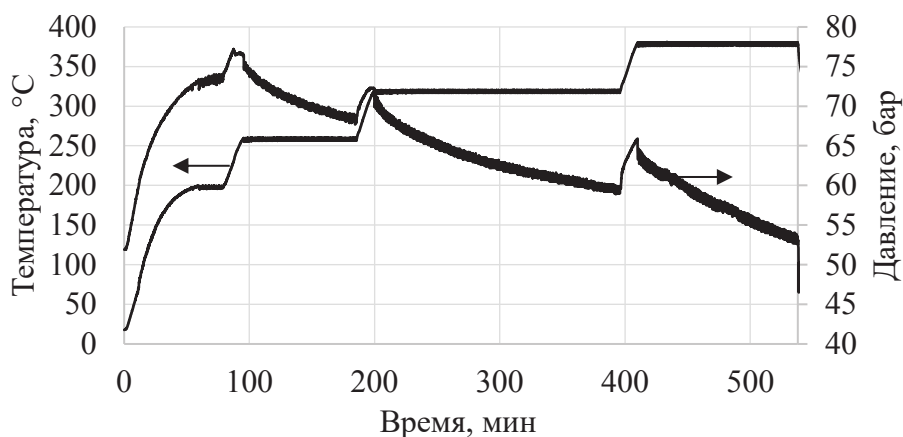


Рисунок 2 – Изменение параметров процесса гидроконверсии асфальта

Сначала давление в автоклаве повышалось вместе с ростом температуры, достигнув максимального значения в 76 бар при 260°C. Во время изотермической выдержки при 200°C давление практически не менялось, т.е. не протекали реакции, приводящие к изменению объема газовой фазы (гидрирование, крекинг). Очевидно, прекурсор катализатора еще не перешел в свою активную форму. При температурах выше 260°C было зафиксировано снижение давления, причем скорость падения давления была тем больше, чем выше температура изотермы. Причиной уменьшения давления, очевидно, было расходование водорода в реакциях гидрогенолиза и гидрирования молекул асфальта. Групповой состав асфальта по Маркуссону до и после гидроконверсии приведен в таблице.

В результате гидрокаталитической переработки асфальта в нем уменьшилось содержание асфальтенов более чем в 2 раза преимущественно за счет их превращения в смолы и нейтральные масла. Появи-

лись также карбены и карбоиды из-за конденсации ядер асфальтенов, но их количество было относительно невелико благодаря высокой гидрирующей активности катализатора.

Таблица – Изменение группового состава асфальта в результате гидрокаталитической переработки

Компонент	Содержание компонента, мас. %	
	до гидроконверсии	после гидроконверсии
Нейтральные масла	74,9	76,4
Смолы	9,1	12,6
Асфальтены	15,5	7,4
Карбены и карбоиды	0,0	2,3
Потери	0,5	1,3

Из реакционной смеси после гидроконверсии были отфильтрованы частицы катализатора и исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Размер частиц не превышал 1 мкм, мольное соотношение молибдена и серы в них составляло 0,5, что соответствует дисульфиду молибдена.

Таким образом, разработан новый эффективный маслорастворимый прекурсор ультрадисперсного молибденсульфидного катализатора гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков, позволяющий перерабатывать сырье с высоким содержанием асфальтенов при относительно мягких условиях ($P < 10$ МПа, $t < 400^\circ\text{C}$).

Работа выполнялась в рамках задания 4.3 «Разработка технологии комплексной каталитической переработки лесо- и нефтехимического сырья» подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydro-processing: Progress, challenges, and future perspectives / M. T. Nguyen, D. L. T. Nguyen, C. Xia [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 213. – P. 106681. – DOI 10.1016/j.fuproc.2020.106681.
2. Хаджиев, С. Н. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья / С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев, М. Х. Кадиева // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 5. – С. 327.